

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO
AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES
AMBIENTES”.**

INFORME FINAL

**DOCUMENTO Nº I. METODOLOGÍA GENERAL DEL
ESTUDIO.**



INDICE DEL DOCUMENTO N° I

1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2. <u>ANTECEDENTES</u>	4
3. <u>OBJETIVOS DEL PROYECTO</u>	5
4. <u>PRIMEROS TRABAJOS</u>	6
5. <u>DESARROLLO DE LOS TRABAJOS DE CAMPO</u>	8
6. <u>MÉTODOS ANALÍTICOS</u>	11
6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	11
6.2. CARATERIZACIÓN QUÍMICA	13
6.2.1 <u>Determinación de pH en pasta saturada</u>	14
6.2.2. <u>Procedimiento Acid-Base Account</u>	14
6.2.3. <u>Procedimiento de Extracción Secuencial de elementos traza</u>	16
6.2.4. <u>Ensayo TCLP</u>	19
6.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	20
6.4. ANÁLISIS DE AGUAS	22
7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	23



1. INTRODUCCIÓN

Los residuos procedentes del procesamiento de minerales ricos en sulfuros pueden oxidarse al ser expuestos a la atmósfera y generar aguas ácidas, liberando sulfatos y metales pesados al medio. El problema de generación de aguas ácidas y la solución y precipitación de metales y minerales ha sido objeto de atención de numerosas investigaciones, mayoritariamente desarrolladas fuera de España (Canadá, USA, Inglaterra, Suecia, Australia, Alemania, Chile, Perú, México, etc.), cubriendo, generalmente, ambientes muy diferentes de los propios del clima Mediterráneo. Al margen del potencial de generación de acidez y de la capacidad de neutralización de los propios residuos, así como los contenidos en elementos potencialmente contaminantes, es fundamental la caracterización geoquímica y mineralógica para comprender los procesos de generación de acidez. En particular, interesa identificar los tipos de oxihidróxidos e hidroxisulfatos que pudieran estar presentes. La caracterización de sales o precipitados que pueden aparecer en las superficies externas de los depósitos, especialmente en climas secos, es importante por la posibilidad de redisolución y transporte en épocas lluviosas. El clima puede tener un efecto directo en la composición de los minerales secundarios y, por ello, en la disponibilidad de algunos metales de cara a la removilización de los mismos. Además de la influencia de la mineralogía primaria y el tratamiento mineralúrgico, la intemperización prolongada desde el cese de actividad de un depósito de lodos mineros genera una horizonación. El estudio de los residuos debe tener en consideración dicha diferenciación vertical.

Por otro lado, las balsas de lodos abandonadas pueden ser juzgadas como arsenales de problemas ambientales latentes, incluso cuando son estables desde el punto de vista geotécnico y no generan actualmente aguas ácidas vertientes al sistema hidrológico. Por otro lado, las balsas inactivas nunca dejarán de estar sometidas al riesgo de deterioro, son de muy difícil rehabilitación e integración en el paisaje, y pueden generar una constante dispersión de elementos tóxicos por erosión hídrica o eólica. A pesar de todo lo dicho, no se han estudiado suficientemente los procesos que ocurren o han tenido lugar en este tipo de depósitos de residuos mineros.



De acuerdo con la información disponible, en España existen alrededor de 1000 depósitos de lodos de los que 250-300 se consideran de grandes dimensiones. Por otra parte se debe enfatizar que, en su gran mayoría, estas estructuras se encuentran abandonadas, no estando sometidas a un programa de vigilancia. De aquí la importancia de hacer un diagnóstico ambiental acertado posterior a la ya finalizada fase de inventario (IGME, 2001).

El Instituto Geológico y Minero de España (IGME) ha finalizado el proyecto **CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES**, centrado en el estudio de las características físicas, químicas y mineralógicas de los residuos presentes en depósitos de lodos de flotación ligados a minería metálica en la provincia de Huelva. Este informe se redacta para describir los trabajos realizados y exponer los principales resultados.

Conviene aclarar que el empleo de la denominación “balsa”, tanto en el título del proyecto como en algunos otros lugares de este informe no es estrictamente correcto. De acuerdo con Pernía (1989) y García (2004), en España existen dos tipos de estructuras para el almacenamiento de residuos de tratamiento de la industria minera, metalúrgica, energética y de rocas industriales. Estos dos tipos de estructuras son (Rodríguez y Gómez de las Heras, 2006):

- 1) presas de residuos minero-metalúrgicos y
- 2) balsas de residuos minero-metalúrgicos

Según los citados autores, una presa es una estructura u obra de ingeniería civil construida sobre la superficie del terreno. La obra de ingeniería generalmente es un dique exterior de tierra u otro material que delimita una superficie determinada. El área delimitada por el dique se denomina vaso de la presa. En el interior del vaso están almacenados los residuos minero-metalúrgicos. La balsa, por el contrario, es un hueco



en el terreno de origen natural o artificial en el cual se depositan los lodos. De este modo, la principal diferencia de una balsa con una presa es que en las balsas el residuo siempre se encuentra almacenado por debajo de la superficie del terreno circundante.

Muchas veces, en el argot minero coloquial no se hace esta distinción, refiriéndose a los depósitos de residuos de flotación como balsas, presas o pantanos de lodos, independientemente de su forma constructiva.

Inicialmente se planteó la realización de la investigación sobre depósitos de los considerados de mediano y pequeño tamaño (según los criterios de la ITC 08.02.01). Además, interesaba que las balsas hubieran sido abandonadas desde hace un periodo de tiempo parecido, que se hubieran originado a partir de mineralizaciones y procesos de explotación semejantes, y que el clima que las ha afectado fuera lo suficientemente distinto como para poder encontrar diferencias en los procesos de alteración sufridos. Por todas estas razones se pensó en las provincias de Huelva y Sevilla, donde al margen de las posibilidades ofrecidas por la minería, de todos conocidas, se dan circunstancias favorables desde el punto de vista climático. Después de las primeras visitas de reconocimiento se comprendió que no era nada sencillo sostener todas las anteriores exigencias, eligiendo tres balsas relativamente bien distribuidas de cara a proporcionar suficiente variabilidad climática, pero no lo suficientemente semejantes como se hubiera deseado desde el punto de vista de menas, procesos de tratamiento del mineral y tiempo transcurrido desde el abandono. Después de un proceso de selección que se comenta más abajo, y teniendo presente que no convenía demorar el inicio del grueso de los trabajos de campo, se seleccionaron definitivamente tres depósitos (los códigos son los de la “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas” (IGME, 2001):

- Depósito inventariado como 0917-2-0001 (Mina María Luisa, La Nava, Huelva)
- Depósito inventariado como 0938-1-0001 (Cueva de la Mora, Almonaster la Real, Huelva)



- Depósito inventariado como 0938-8-0004 y conocido como Represa III en Zarandas-Naya (Nerva-El Campillo, Huelva).

Los resultados del proyecto se recogen en un conjunto de seis documentos, que incluye, además del presente texto, dos informes dedicados a los primeros trabajos realizados y a la discusión metodológica, y tres dedicados respectivamente a cada uno de los tres depósitos de lodos estudiados.

2. ANTECEDENTES

Como proyectos recientes realizados por el IGME que guardan relación más o menos directa con el proyecto al que se refiere este informe se pueden citar:

- Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas (1999-2001), que ha permitido la actualización del inventario de balsas y la creación de una base de datos acorde con los dictados de la ITC 08.02.01 (Orden Ministerial 8528 de 26 de Abril de 2000).
- Suelos y Minería (2001-2002), cuyo objetivo general ha sido la caracterización edafológica de terrenos mineros completamente abandonados, o sometidos a diferentes prácticas de remodelación y restauración. En él se incluyó el estudio de treinta casos mediante el procedimiento de Contabilidad Acido-Base (*Acid-Base Account*).
- Proyecto PIRAMID (2000-2003), cuyo objetivo general es el seguimiento y control de un sistema de tratamiento pasivo de aguas ácidas (barrera geoquímica) en las inmediaciones de la balsa accidentada de Aznalcóllar.
- Drenaje ácido de mina y su tratamiento mediante sistemas pasivos en la cuenca del Río Odiel (2003-2005), cuyos objetivos generales son: dar conocer, a escala de cuenca, los efectos de las aguas ácidas procedentes de la oxidación de los sulfuros en áreas mineras, y realizar un ensayo piloto de tratamiento pasivo de un drenaje ácido. Código: REN2003-09590-C04-04.



Otro proyecto relacionado que es digno de ser citado es:

- Proyecto PAROXIS, (Procesos de atenuación de la oxidación de sulfuros en residuos mineros del SO de Iberia). Código : REN2000-1003-CO3-01.

3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es poner a prueba y validar una metodología que ha sido empleada en otros lugares para el estudio de los residuos mineros con carácter pirítico depositados en forma de lodo en balsas o presas españolas, buscando obtener un conocimiento de los procesos de oxidación, formación de acidez y minerales secundarios en diferentes localizaciones de clima Mediterráneo, así como analizar las implicaciones ambientales que pudieran derivarse de la ocurrencia de estos procesos sobre el entorno de las balsas estudiadas. Se asumía inicialmente que este propósito puede ser alcanzado partiendo de una caracterización múltiple de los lodos piríticos depositados en balsas o presas de residuos inactivas, mediante la realización, hasta donde fuera posible, de una serie de ensayos analíticos sobre muestras tomadas en balsas de lodos, aunando métodos físicos, químicos y mineralógicos. Secundariamente, se puede considerar también objetivo del proyecto: el análisis de la posibilidad de aprovechamiento de minerales que se pudiera derivar del enriquecimiento secundario debido a solubilización, migración y acumulación en capas superficiales o subsuperficiales.

Para ello, se tenía prevista la realización de un elevado número de ensayos de laboratorio a partir de cuantiosas muestras obtenidas mediante la apertura de calicatas y la realización de sondeos de tipo geotécnico, siempre realizados sobre la superficie de los depósitos de lodos seleccionados. Diversas circunstancias surgidas durante el desarrollo del proyecto llevaron a limitar el número de muestras y, consecuentemente, de ensayos que se habían previsto originariamente, aunque, comparativamente hablando, la información analítica reunida hasta la redacción de este informe supera con



creces a cualquier otro conjunto de datos sobre depósitos de lodos obtenidos en proyectos de investigación en nuestro país

También, como se tenía previsto, se han estudiado muestras obtenidas mediante cava o raspado en superficies con presencia de eflorescencias salinas y precipitados, así como muestras de aguas y de suelos, para tener mejores y más cercanas referencias a la hora de juzgar los contenidos en elementos traza medidos en las muestras de lodos.

El conjunto de todos los resultados analíticos de los ensayos a los que se han sometido los diferentes tipos de muestras ha permitido que se haya logrado una caracterización de los depósitos de lodos estudiados hasta un nivel que puede considerarse muy relevante, en el contexto del estado del arte que existía hasta la realización de este proyecto en nuestro país.

4. PRIMEROS TRABAJOS

Después de revisar la “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas” (IGME, 2001) —en adelante: Inventario Nacional—, y de una primera semana de campo, en la que se realizaron diversos recorridos por las provincias de Huelva y Sevilla, quedaron seleccionadas seis balsas. Se buscaron balsas o presas de residuos cuya ficha del inventario incorporara los términos pirita o metales de base como descriptores de la mena en la correspondiente casilla. Además, fueron tenidos en cuenta aspectos como el tamaño, la antigüedad del abandono y la accesibilidad.

Mediante dos salidas de reconocimiento posteriores, destacando la realizada en el mes de julio de 2005, en la que estuvieron presentes los doctores Victoria Cala Rivero (Universidad Autónoma de Madrid) y Bernhard Dold (Université de Lausanne), se decidió iniciar los muestreos en dos balsas sitas en Mina María Luisa (La Nava) y La Torerera (Calañas), ambas en la provincia de Huelva. Dicha selección se realizó pensando en abarcar la máxima variabilidad geológico-minera y climática, de modo que



podiera comprobarse la respuesta de los métodos de campo y laboratorio ante las posibles situaciones existentes, y sin olvidar que el objetivo primordial es el estudio de balsas o presas de lodos de flotación, pequeñas o medianas, procedentes de la minería de sulfuros metálicos y abandonadas un buen número de años atrás, y sin haber sido totalmente selladas con otros materiales ni fuertemente remodeladas. La situación de una de ellas en el norte de la provincia (Sierra de Aracena y Zona Ossa-Morena) y de la otra al sur de la Comarca del Andévalo (Zona Sudportuguesa), permitían acotar un amplio territorio minero en el que, según se constató, existían suficientes posibilidades para completar el estudio. Después de revisar los primeros resultados, se consideró interesante continuar con el estudio de los residuos de la balsa seleccionada en Mina Maria Luisa y abandonar la elegida en La Torerera.

Estos primeros análisis de laboratorio permitieron también obtener una primera idea del funcionamiento de los diferentes laboratorios implicados (laboratorios del IGME y de la Universidad Autónoma de Madrid), así como una mejor validación y ajuste de los métodos analíticos de cara a la realización del grueso de trabajos de campo y laboratorio, originalmente prevista para los años 2006 y 2007. En particular, estos primeros trabajos de laboratorio sirvieron para poner a punto los métodos analíticos apropiados para este tipo de muestras, tratando de conseguir el protocolo analítico más adecuado a las características de estas muestras, tomando como base un método de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté en 2001. Esta tarea se realizó en colaboración con el personal responsable del Servicio de Espectrometría de ICP-MS del Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) de la Universidad Autónoma de Madrid. De todo ello da cuenta el informe **“PRIMEROS TRABAJOS REALIZADOS PARA EL PROYECTO CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES. APOYO A LA DEFINICIÓN DE METODOLOGÍAS Y SELECCIÓN DE ZONAS DE TRABAJO”** que se ha sido incluido en el **DOCUMENTO II**, y data de julio de 2006.



También durante los primeros meses de trabajo, se dedicaron importantes esfuerzos para recopilar información. Se revisaron, entre otros, los fondos documentales del IGME y una importante cantidad de números del Boletín Geológico y Minero. Igualmente, se adquirió material cartográfico relacionado con el medio geológico y natural y con las explotaciones mineras. Todo ello facilitó la caracterización ambiental del entorno de las zonas de trabajo, reuniendo abundante información entre la que destacan datos meteorológicos, geológicos y ambientales.

En paralelo a todo lo anterior, se planteó la necesidad de elaborar un programa metodológico para la específica caracterización de minerales presentes en ambientes de alteración natural sobre residuos ricos en sulfuros. El IGME, a través de la entonces llamada Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, consideró conveniente solicitar asistencia técnica a AITEMIN para la realización de los trabajos necesarios para alcanzar dicho objetivo, mediante el contrato denominado **ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**. Como resultado de los trabajos realizados por la empresa AITEMIN, fueron entregados dos informes. El primero de ellos (abril de 2006) recoge una revisión del “estado del arte”, a nivel global, en materia de caracterización de lodos mineros presentes en balsas o depósitos abandonados, así como una revisión de literatura sobre métodos analíticos, incluyendo una extensa lista de bibliografía. El segundo (mayo de 2006) recoge la propuesta de **PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**, como resultado de los trabajos de búsqueda e investigación. Los informes citados se adjuntan han incluido en el **DOCUMENTO III** del presente informe.

5. DESARROLLO DE LOS TRABAJOS DE CAMPO

El estudio de los residuos debe tener en consideración la posible diferenciación vertical u horizonación producida en el cuerpo de residuos. Según ha sido descrito en varios



trabajos consultados, normalmente aparecerá una franja oxidada de mayor o menor espesor sobre la masa de residuos no oxidados. A la hora de muestrear, lo más útil tal vez sea una combinación de calicata abierta con azada en la parte oxidada y sondeo para la zona no oxidada más profunda. Una calicata excavada hasta sobrepasar la frontera entre el espesor oxidado y la masa subyacente no oxidada, permitirá apreciar con mayor nitidez y detalle el aspecto de las franjas que normalmente tienen mayor interés. Igualmente, permite la toma de muestras de mayor tamaño y el arranque de “losas” o bandas de materiales diferenciados de poco espesor —hasta ciertos límites—, lo que se consigue escalonando las paredes de la calicata. La profundización con cava manual tendrá un límite por motivos de esfuerzo físico y de seguridad, por lo que para profundidades cercanas un metro convendrá utilizar métodos de sondeo con recuperación de testigo, iniciando la operación en el fondo de la calicata convenientemente preparado Tal y como estaba, el método de muestreo sistemático para la obtención de las muestras profundas requería la realización de sondeos de tipo geotécnico con extracción de testigo continuo, lo que conlleva el concurso de una empresa especializada. En determinado momento se analizó la dificultad de acceso al depósito conocido como Represa III, incluso con equipos de sondeo portados en camión todoterreno de pequeño tamaño, llegando a la conclusión de que podía ser necesario arreglar la pista de acceso, lo que complicaría enormemente el desarrollo de los trabajos de campo y suponía casi con seguridad un obstáculo para la obtención del permiso por parte de los actuales gestores de los terrenos (Fundación Río Tinto). Por entonces, se tuvo conocimiento de la existencia de un equipo tomamuestras de suelos portátil, custodiado en el edificio del IGME en Tres Cantos. Se indagó sobre la posibilidad de emplearlo en los trabajos de campo para la toma de muestras profundas, resolviendo finalmente probar con él en la primera de las balsas elegidas (la más pequeña). Supuestamente, si quedaba demostrada la utilidad de dicho equipo, se ganaba en versatilidad, debido a que dejaba de ser necesario contratar a una empresa afincada en las proximidades de las zonas de trabajo, y organizar los trabajos de campo contando con la disponibilidad de la misma en cada salida de campo organizada desde Madrid. No obstante, el empleo del equipo del IGME conllevaba la desventaja de necesitarse como mínimo tres personas para manejarlo con seguridad y debido a lo pesado de los



componentes y el grupo electrógeno que le suministraba la energía. Por otro lado, el coste de los trabajos de campo podía verse disminuido y se incrementaba el grado de amortización del equipo.

En la primera semana de trabajos de campo en la que se utilizó, se comprobó que el equipo portátil funcionaba perfectamente en el tipo de materiales muestreados, por lo que se continuó empleándolo en lo sucesivo. Con él fueron tomadas las muestras profundas en todos los puntos elegidos para la toma de muestras de las diferentes balsas, salvo en la denominada Represa III, en la que por desgracia hubo de suspenderse la campaña del verano de 2007, en la que se tenía previsto realizar los sondeos, debido a una avería del grupo electrógeno, entre otras desafortunadas circunstancias.

Además de las muestras y descripciones obtenidas a partir de las calicatas y sondeos se decidió tomar una muestra compuesta superficial en cada balsa para evaluar su representatividad y posible utilidad futura para la caracterización ambiental de balsas. Las muestras compuestas superficiales se formaron uniendo, al menos, 30 incrementos o submuestras extraídas con una sonda corriente de muestreo de suelos, hasta una profundidad de unos 20 cm, de acuerdo con los trabajos de Smith *et al.* (2000) y, especialmente, de Hageman & Briggs (2000).

Se tomaron también muestras de suelos en un entorno cercano de cada depósito de cara a conocer algunos parámetros químicos, en particular, contenidos en elementos traza. Igualmente se tomaron muestras de agua de cauces directamente afectados por la influencia de los depósitos o en encharcamientos formados en la superficie de los mismos, así como de eflorescencias y precipitados. En definitiva se tomaron cinco tipos de muestras:

- Lodos o residuos mineros en calicatas continuadas con sondeo mediante equipo tomamuestras portátil.
- Lodos superficiales mediante muestreo con sonda manual de 30 incrementos muestrales para formar una muestra compuesta por cada depósito.



- Suelos naturales (capa superficial), usando azada manual.
- Eflorescencias y precipitados raspando en la superficie donde se formaron, con cuchara de acero inoxidable.
- Aguas superficiales en puntos relacionados directamente con los depósitos de lodos.

De todas las muestras de lodo y suelo se tomo nota de su situación y posición con respecto a la superficie y se describieron anotando el color Munsell en húmedo.

6. MÉTODOS ANALÍTICOS

Como ya se ha mencionado, en los inicios del proyecto se trabajó para refinar y poner en práctica un protocolo analítico adecuado a las características de estas muestras, incluyendo un método de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté (2001). Por otro lado, se han seguido otras recomendaciones tomadas de la bibliografía para la caracterización física, química y mineralógica de los residuos y, en particular, el ya mencionado informe emitido por la empresa AITEMIN, en el que se recoge la propuesta de **PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**. Únicamente no quedó contemplado en el recién mencionado informe el llamado ensayo TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, método 1311 de la EPA para residuos) al que se sometieron algunas muestras para aumentar el número de criterios de juicio de carácter ambiental. La decisión de incorporar este método a la batería de análisis se tomó en el verano de 2007.

6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

El análisis granulométrico se realizó, sobre una parte de cada muestra, directamente en los laboratorios del IGME. Después del secado de la muestra a 40° C, se realizó un corte



granulométrico a 2 mm. La fracción menor de 2 mm se dispuso para una caracterización mineralógica.

La fracción correspondiente a partículas de tamaño superior a 2 mm (elementos gruesos) fue pesada en balanza, determinándose posteriormente el porcentaje de elementos gruesos en relación con el peso total de la muestra. El análisis granulométrico completo se llevó a cabo por tamizado (2-0,063 mm), y por procedimientos basados en la sedimentación (0,063-0,002 mm) en un Analizador Seddigraph 5100 ó Coulter Laser.

Entre los parámetros deducidos a partir de las curvas granulométricas están las fracciones granulométricas arena (2-0'06 mm), limo (0'06-0'002 mm) y arcilla < 2mm, y los parámetros d_{50} , que representa el diámetro de malla (mm) que permite el paso del 50% de la muestra, y d_{90} , que representa el diámetro de malla (mm) que permite el paso del 90% de la muestra.

Algunos de los descriptores anteriores han sido empleados para estimar la conductividad hidráulica en depósitos de lodos mineros (Cerato, 2003). Una de las fórmulas empleadas es la de Shepherd, la cual proporciona la permeabilidad de las capas individuales, mas no necesariamente del depósito como un todo, pues ésta depende de la interstratificación:

$$K = C_{SHEPHERD} d_{50}^j$$

Donde:

K = conductividad hidráulica (cm/seg)
 d_{50} = tamaño de grano medio (mm)
 $C_{SHEPHERD}$ = coeficiente de Shepherd
Exponente entre 1'5-2'0

No obstante, ha de quedar claro que no se consideró demasiado importante establecer la conductividad hidráulica empleando esta o cualquier otra formula, pues no pasaría de ser orientativa, en tanto no se contrastara con datos de campo tomados *in situ*.



En el Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid se midió de nuevo el color Munsell de las muestras secas y homogeneizadas. Como se ve, la medida del color Munsell, tanto en húmedo como en seco, se consideró un aspecto importante, pues los colores pueden orientar sobre el estado de oxidación de los residuos y sobre los tipos de minerales presentes (Scheinost & Schwertmann, 1999; Murad & Rojik, 2003), aunque con claras limitaciones. En la **tabla 1** se exponen datos orientativos de identificación de minerales típicos de ambientes mineros según el color.

Tabla 1. Algunas propiedades de minerales de Fe^{3+} típicos de aguas ácidas de mina según Murad y Rojik (2004).

Mineral	Color Munsell	Picos XRD		Superficie m^2/g
		Nº (*)	FWHM (**)	
Ferrihidrita	5YR-7'5YR	6-2	6-16	200-600
Goethita	7'5YR-10YR	aprox.25	0'5-1	100-200
Schwertmannita	10YR-2'5Y	8	3-7	125-225
Jarosita	2'5Y-5Y	aprox.18	-	-

(*) Número de picos de difracción de rayos X para $d > 1'5 \text{ \AA}$

(**) $2\theta_{CoK\alpha}$

6.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En el Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, con el apoyo del Servicio Interdepartamental de Investigación de la misma Universidad Autónoma (SIDI), se llevaron a cabo la medida del pH en pasta saturada, los ensayos de extracción secuencial, el contenido en azufre total y pirítico, y la capacidad de neutralización potencial, estos últimos necesarios para realizar el cálculo de la Contabilidad Ácido-Base (*Acid-Base Account*). Previamente, las muestras fueron secadas al aire y pesadas en balanza. Posteriormente fueron trituradas suavemente para deshacer los grumos o terrones, pasadas por un tamiz de 2 mm, rehomogeneizadas y conservadas en recipientes cerrados de polietileno en frigorífico.



6.2.1. Determinación de pH en pasta saturada.

El extracto de saturación es obtenido a partir de filtrado con succión de la pasta saturada. El extracto de saturación es la menor dilución posible compatible con extracción cómoda. En dicho extracto se pueden obtener diversas medidas, entre ellas el pH y la conductividad eléctrica. El punto de saturación se obtiene cuando la totalidad de los espacios porosos están ocupados por agua. La pasta saturada se prepara agregando agua destilada a las muestras de suelo o material granular fino y agitando con una espátula. De vez en cuando la muestra debe consolidarse golpeando el recipiente con cuidado sobre la mesa de trabajo. La pasta, al saturarse, brilla por la reflexión de la luz, fluye ligeramente si se inclina el recipiente y se desliza fácilmente de la espátula, excepto en el caso de muestras con alto contenido en arcilla. La pasta no debe acumular agua en la superficie, perder brillo o endurecerse. Una vez formada, es posible obtener el extracto de saturación, sobre el que se puede medir el pH, aunque en este caso se determinó en la propia pasta, sumergiendo el electrodo de pH hasta valor constante. Se utilizó un pH-metro Thermo-Orion 720 A+.

6.2.2. Procedimiento *Acid-Base Account*

La Contabilidad Acido-Base (*Acid-Base Account*) clásica, realizada sobre rocas molidas, suelos o residuos mineros, realiza un balance entre dos valores:

- Capacidad de generación potencial de acidez (AP).
- Capacidad de neutralización potencial (CNP).

La medida de la capacidad de generación de acidez es el aspecto más clave y el más discutido hasta hoy. Normalmente se asume que el elemento más importante a la hora de producir acidez es el S en forma de disulfuro de hierro (pirítico), pero también



intervienen otras formas de azufre. Asumir que todo el proceso completo de oxidación del azufre pirítico de un material se va a producir implica aceptar que se está contando con la máxima capacidad de generación de acidez del mismo debida a los sulfuros presentes. Por otro lado, la presencia de sulfatos como yeso, jarosita, etc., o la existencia de materia orgánica conteniendo azufre, daría lugar a que la estimación de la máxima capacidad de generación de acidez a través del azufre total presente fuera excesivamente alta. En tales casos, la determinación del S pirítico puede ser más fiable para evaluar la acidez potencial

El otro concepto clave en el método *Acid-Base Account* es el de capacidad de neutralización potencial (CNP), el cual evalúa el conjunto de materiales capaces de neutralizar la acidez que pudiera generarse por oxidación de los sulfuros. El cálculo de la capacidad de neutralización potencial de todos los materiales presentes, susceptibles de poseer poder neutralizante de la acidez, se evalúa siguiendo un método clásico, más o menos modificado. La capacidad de neutralización potencial se expresa como porcentaje equivalente de carbonato cálcico, o como toneladas de carbonato cálcico por cada mil toneladas de material (multiplicando por diez el valor del %). El balance final se establece restando los valores de acidez y capacidad de neutralización potencial. Se ha dicho que el procedimiento más completo y teóricamente más exacto es el propuesto por Price *et al.* (1997), el cual incluye determinaciones de azufre total, azufre-sulfato ácido lavable, azufre-sulfato ácido insoluble, azufre en forma de sulfuro, capacidad de neutralización potencial, carbono en forma de carbonato y pH. Los inconvenientes que surgen al decidirse por un esquema de análisis tan completo cuando se examinan gran número de muestras son obvios. Dold (1999) aboga por un esquema más simple que puede ser válido en general para todos los mineros piríticos.

Para la obtención de los parámetros del análisis *Acid-Base Account* se realizaron varios tipos de ensayos:

- **Determinación de contenidos totales de C, N, H, S.**



Se efectuó mediante microanálisis elemental. Esta técnica se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2), los cuales son posteriormente medidos mediante sensores individuales y selectivos para cada compuesto. El análisis fue realizado mediante un Analizador Elemental Leco CHNS-932. El objetivo del ensayo era encontrar el valor de azufre total de las muestras sobre una base segura, aunque de paso se obtiene la medida de los otros elementos

○ ***Determinación del porcentaje de Azufre-Sulfato***

Se determinó siguiendo el método propuesto por Dold y Fontboté (2002), consistente en una extracción con disolución de oxalato amónico 0'2 M tamponada a pH 3'0, durante dos horas en baño de agua a temperatura de 80°C y agitación ocasional. Con dicho procedimiento se consigue disolver sulfatos tales como jarosita, schwertmannita y yeso. La determinación instrumental de sulfatos en el extracto fue realizada mediante Fluorescencia de rayos X. A partir de los datos correspondientes a S-sulfato y S-total es posible determinar, por diferencia los porcentajes de S-pirítico.

○ ***Capacidad de Neutralización Potencial.***

Se determina la cantidad de bases con capacidad de neutralización de la acidez, incluidos los carbonatos presentes en el material bajo estudio, tratando la muestra con un exceso de ácido clorhídrico de concentración normalizada, según metodología propuesta en Sobek *et al.* (1978). La muestra y el ácido son calentados para asegurar que se completa la reacción entre ácido y sustancias neutralizantes. Al final se obtiene el equivalente en carbonato cálcico de la muestra por determinación de la cantidad de ácido consumido, valorando con disolución estandarizada de hidróxido sódico. Los resultados se expresan en t CO_3Ca equivalente/1000 t de material.

6.2.3. Procedimiento de Extracción Secuencial de elementos traza.



Algunas de las extracciones secuenciales usadas normalmente en residuos mineros intentan discernir las siguientes fases de especiación para los metales pesados o elementos traza presentes:

- Solubles en agua
- De intercambio catiónico
- Ligados a carbonatos
- Asociados a óxidos amorfos de hierro y manganeso
- Ligados a óxidos de hierro cristalinos
- En forma de sulfuros metálicos
- Residuales, o formando parte de silicatos.

En ocasiones, una digestión completa suele ser elegida para el paso final de la extracción secuencial, utilizando una mezcla de ácidos concentrados (fluorhídrico-perclórico-nítrico-clorhídrico). Teóricamente, esta mezcla disolverá la totalidad de los minerales que se encuentran en los materiales de estudio.

Se ha seguido un procedimiento de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté (2001). La secuencia de extracción en siete pasos propuesta por dichos autores ha sido ampliamente utilizada en sus trabajos sobre lodos mineros y en otros. Los pasos son los siguientes:

- Fracción I: Agua destilada (30 ml por 1 g de muestra, agitando durante una hora a temperatura ambiente): se disuelven el yeso y las sales metálicas solubles en agua como calcantita o pickeringita.
- Fracción II: Acetato amónico 1M a pH 4'5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente: se extrae la fracción de cambio y la ligada a carbonato cálcico.



- Fracción III: Oxalato amónico 0'2 *M*, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad: disuelve completamente oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (III) tales como schwertmannita y ferrihidrita de dos líneas.
- Fracción IV: Oxalato amónico 0'2 *M*, a pH 3, en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas: disuelve todos los minerales secundarios de Fe(III).
- Fracción V: Agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora: se disuelven la materia orgánica y los sulfuros supergénicos de cobre (covellina y calcosina).
- Fracción VI: Ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ebullición con ácido nítrico 4*M*: se disuelven los sulfuros primarios.
- Fracción VII: Mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico, para atacar los contenidos residuales en silicatos, en digestor abierto sobre placa calefactora.

Aunque no se realizaron medidas estandarizadas de contenidos totales (normalmente realizados atacando con mezclas de ácidos fuertes, durante periodos prolongados y con apoyo de calor o microondas), se considera que la suma de las siete fracciones debe ser una buena aproximación a dichos contenidos totales. Dold (1999) encuentra que la suma de todas las fracciones de la extracción secuencial se ajusta bastante a la medida de los contenidos obtenidos con digestión por ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y fluorhídrico en muestras semejantes.

Los elementos de interés fueron determinados en todos los extractos obtenidos en cada etapa del fraccionamiento químico de las muestras mediante ICP-MS en un equipo Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex, con autosampler AS91, en el SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, por lo que fue la técnica elegida inicialmente.



Los elementos de interés, según se dedujo de la revisión realizada sobre algunos trabajos, y teniendo en cuenta que no se persigue un diagnóstico legal sobre contaminación por elementos traza, fueron: Al, Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Tl, Zn y U. Sin embargo, como es sabido, las técnicas analíticas multielementales y automatizadas son capaces de aportar datos de más elementos (hasta 51 en las medidas realizadas en el SIDI).

6.2.4. Ensayo TCLP

El ensayo de lixiviación **TCLP** (Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad) (método EPA 1311) es un test adecuado para determinar la movilidad, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos multifásicos. Fueron sometidas al ensayo TCLP una serie de muestras seleccionadas de lodos mineros, suelos, eflorescencias y precipitados.

Para residuos que contienen más de un 0'5% de sólidos, la fase líquida, si hay, se separa de la fase sólida y se almacena para posteriores análisis. El tamaño de partícula de la fase sólida se reduce (si es necesario), se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. Se coloca en un sistema rotatorio y se hace girar a 30 ± 2 r.p.m. durante 18 horas. La temperatura se debe mantener en $22 \pm 3^\circ \text{C}$. El fluido extractante es función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo. Para determinar el fluido extractante a utilizar se toma una pequeña submuestra de la fase sólida (5 gramos), se reduce a un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm de diámetro colocándose en un erlenmeyer de 500 ml. Se le añade 96'5 ml de agua destilada y se agita vigorosamente durante 5 minutos, utilizando un agitador magnético. Se mide y se anota el pH. Si el pH es ≤ 5 el fluido extractor a utilizar es el fluido nº 1. Si el pH es > 5 , se le añaden 3'5 ml de HCl 1N, se calienta a 50°C y se hierve durante 2 minutos. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente (no se usa un baño de hielo) y se anota el pH. Si el pH es ≥ 5 se utiliza el fluido nº 1. En caso contrario, se emplea el nº 2. El fluido nº 1 se obtiene combinando 64'3 ml de NaOH (1N) y 5'7 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 litro. El pH debe ser $4'93 \pm 0'02$. El fluido nº 2 se obtiene diluyendo 5'7 ml de ácido acético glacial con agua destilada hasta

1 litro. El pH debe ser de $2,88 \pm 0,02$. En la **figura 1** se presenta el diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

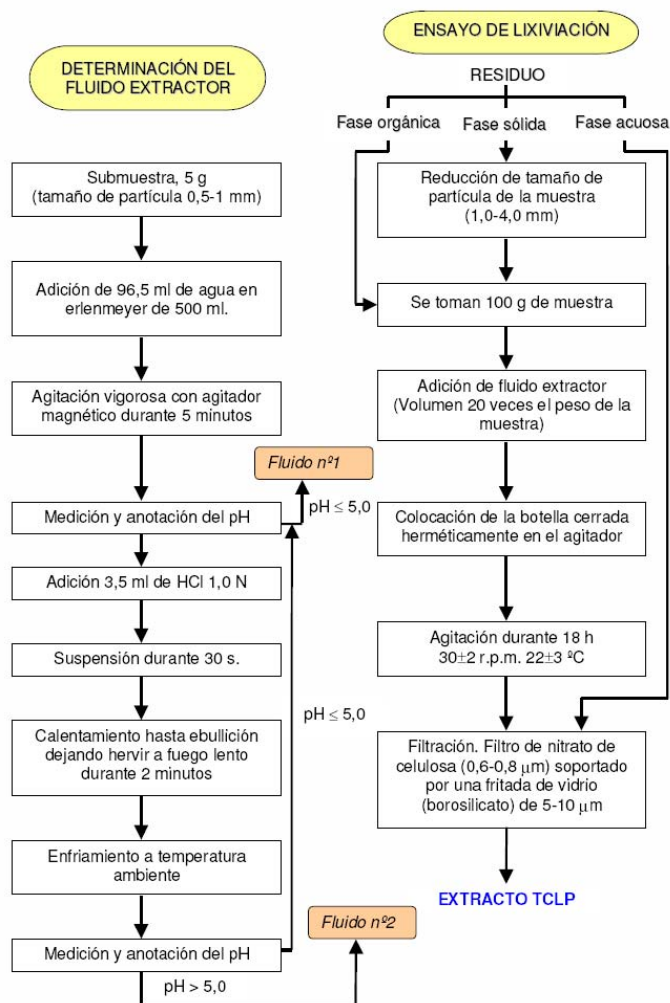


Figura 1. Diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

6.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Se requirió una caracterización mineralógica de todas las muestras sólidas, en la fracción inferior a 2 mm. Se advirtió que, al tratarse de residuos con previsible contenidos en pirita que han estado expuestos durante años a la intemperie, cabe la posibilidad de la existencia de minerales secundarios de baja cristalinidad. Por ello, se



planteó que podía ser necesaria una combinación de métodos tales como: métodos ópticos, difracción de rayos X de la muestra completa, difracción de rayos X de muestra orientada sobre la fracción menor de 2 μm , difracción de rayos X diferencial con tratamiento mediante oxalato amónico, etc. Finalmente, sólo fue realizado un análisis cualitativo por Difracción de Rayos X sobre polvo cristalino con un equipo Philips PW-1700, provisto de tubo de cobre, monocromador de grafito y rendija automática. La identificación de las especies se realizó con el Software X'Perl y la base de datos ICDD. Se ha realizado un barrido entre los valores 2 a 62° de 2θ . Como se ha dicho, tempranamente se observó que los resultados de la caracterización mineralógica adolecían de mostrar pocos minerales esperables, especialmente entre los oxi-hidróxidos e hidroxisulfatos. Por ello se planteó realizar una revisión exhaustiva de los difractogramas y las tablas de datos cuyo procedimiento se puede describir como sigue:

- Paso 1: se buscan los picos del difractograma correspondientes a los minerales que han sido identificados en laboratorio y se señalan en la lista de picos de la muestra.
- Paso 2: a continuación se repasa la lista de picos reconocidos de la muestra con el objeto de encontrar minerales primarios muy comunes en la naturaleza, como silicatos, etc. Es evidente que al ser minerales bien cristalizados su estructura será más fácilmente identificable mediante la difracción de rayos X, por lo tanto, en el caso de que existan en la muestra, sus picos deberían ser fácilmente visibles. También se señalan los picos del difractograma de los minerales de este modo identificados.
- Paso 3: se comienza con la búsqueda de minerales secundarios pero no hidrosolubles. En el caso de coincidan 4 ó más picos de cada mineral se considerará la posibilidad de su existencia en la muestra. No obstante, si todos los picos del mineral que se pretende identificar coinciden con otros señalados en los pasos 1 y 2, se desechará este mineral.



- Paso 4: se repite el paso anterior, pero ahora con la intención de identificar minerales secundarios hidrosolubles.

A medida que se avanza en el procedimiento, se tiene en cuenta si es coherente que los minerales identificados en determinada muestra se corresponden con la zona en la que fue tomada (oxidada o reducida). Entre las diferentes muestras de cada calicata, se comparan los difractogramas de cada una de las muestras con el fin de encontrar similitudes y diferencias entre muestras y analizar el grado de coherencia de los resultados obtenidos.

6.4 ANÁLISIS DE AGUAS

Las muestras de agua fueron divididas en tres partes: muestra completa, muestra filtrada con filtro de celulosa de 45 μm de luz de malla, y muestra filtrada y acidulada hasta un 1-2 % con ácido nítrico concentrado. Como es habitual, la muestra completa sirve para la medida de sólidos, pH, Eh, acidez y/o alcalinidad y conductividad eléctrica (C.E.). En la muestras filtradas se miden los aniones y en las aciduladas los cationes. Los procedimientos de laboratorio empleados son:

- Sólidos totales en suspensión secados a 103-105° C: filtrado de la muestra por un filtro estándar de fibra de vidrio y el residuo retenido se seca a pesa constante a 103-105° C.
- Sólidos totales disueltos secados a 180° C: el filtrado procedente de la determinación anterior se evapora a sequedad en un baño de agua en una cápsula de porcelana. El residuo de seca a 180° C.
- pH: potenciometría con un electrodo selectivo de pH con un equipo Crison micropH 2001.
- Eh con aparato Hanna HI9025.



- Conductividad eléctrica: medida con un Conductímetro Crison microCM 2200.
- Determinación de alcalinidad con ácido clorhídrico.
- Determinación de acidez con hidróxido de sodio.
- Determinación de SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ por Espectrofotometría de Absorción UV/Vis con un autoanalizador de flujo continuo Alliance Intregal Plus.
- Determinación de Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Mn, Zn y Al por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Llama) con un equipo Varian SpectrAA 220 FS.
- Determinación de Hg por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Vapor frío) con un equipo Varian SpectrAA 220FS.
- Determinación (*) de Be (10), Ni (100), Se (100), As (100), Bi (100), Ce (50), La (50), Li (50), Nb (100), P (1000), Rb (100), Sr (100), Ti (1000), W (100) e Y (10) por ICP-AES con un equipo Varian Vista-MPX.
- Determinación (*) de Ag (2), Al (5), As (0.4), Ba (2), Cd (0.4), Co (2), Cr (2), Mo (0.2), Pb (2), Sb (0.4), Tl (0.2), Th (0.2), U (1) y V (0.5) por ICP-MS con un equipo Leco Renaissance.

(*) Entre paréntesis se indican los límites de determinación en $\mu\text{g/L}$, suponiendo que para la realización de las medidas no se precisa de una dilución de las muestras.

7. BIBLIOGRAFÍA

Cerato, A. B. 2003. *Mineralogical study of Davis Mine, Rowe, Massachusetts, using X-ray diffraction techniques*. Independent Study, Department of Geosciences, University of Massachusetts. Amherst, MA. 64 p.



Dold, B. 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their climatic settings and original composition—implications for acid mine drainage and element mobility. Ph. D. Thesis, *Terre et Environnement*, vol. 18. 230 pp., Geneve.

Dold, B. and Fontboté, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. Special Issue: geochemical studies of mining and the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: (1–3), 3– 55.

Dold, B. and Fontboté, L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of the Feoxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre district, northern Chile. *Chemical Geology* 189: 135–163.

García, C. 2004. *Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena–La Unión (Murcia-España)*. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Cartagena. 424 p.

Hageman, P. L. and P. H. Briggs. 2000. A Simple Field Leach Test for Rapid Screening and Qualitative Characterization of Mine Waste Dump Material on Abandoned Mine Lands. Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc., V.II, pp. 1463-1475.

Murad, E. and P. Rojík. 2004. Jarosite, schwertmamite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal sulfide ore mining. In: Super Soil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference.

Pernía, J.M. 1989. *Inventario de balsas de estériles en España*. Club español del medio ambiente. Separata, 9 p.

Price, W. A. 1997. *DRAFT Guidelines and recommended methods for the prediction of metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia*: British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, (April), 143 p.

Rodríguez, R. y Gómez de las Heras. 2006. Los residuos de la industria extractiva en España. Distribución geográfica y problemática ambiental asociada. En: R. Rodríguez y A. García Cortés (eds.). *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*. IGME. Serie Medio Ambiente. pp. 3-25.



Scheinost, A.C. and U. Schwertmann. 1999. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates: Use and Limitations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63: 1463-1471.

Smith, K. S., Briggs, P. H., Campbell, D. L., Castle, C. J., Desborough, G. A., Eppinger, R. G., III, Fitterman, D. V., Hageman, P. L., Leinz, R. W., Meeker, G. P., Stanton, M. R., Sutley, S. J., Swayze, G. A., and Yager, D. B. 2000. Tools for the rapid screening and characterization of historical metal-mining waste dumps, in Proceedings of the 2000 Billings Land Reclamation Symposium, Billings, Montana, March 20-24, 2000: Bozeman, Montana State University, Reclamation Research Unit Publication No. 00-01 (CD-ROM), p. 435-442.

Smith, K. S., C. A. Ramsey and P. L. Hageman. 2000. Sampling Strategy for the Rapid Screening of Mine-Waste Dumps on Abandoned Mine Lands. Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc., v. II, pp. 1453-1461.

Sobek, A. A., W. A. Schuller, J. R. Freeman and R. M. Smith. 1978. *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils* (EPA-600/2-78-054). U. S. Government Printing Office, Washington, DC. 203 p.